UEBER

DIE ELECTRISCHE LEITFÄHIGKEIT FESTER ELECTROLYTE BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

BEHUFS

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

JOSEF ROSENTHAL.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1891.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SEINEN LIEBEN ELTERN

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0125

Untersuchungen fester Electrolyte in Bezug auf ihre electrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen wurden bereits von vielen Forschern angestellt. Schon Faraday[1]) hatte Eis, erstarrtes Chlorblei, Bleioxyd und viele andere erstarrte Salze nach dieser Richtung untersucht und fand zuerst keine Leitfähigkeit derselben im festen Zustande, constatirte aber, dass ein divergirendes Goldblattelectrometer entladen wurde, wenn der eine der beiden in Eis eingeschmolzenen Drähte mit ihm verbunden, der andere zur Erde abgeleitet wurde, sowie dass die hochgespannte Electricität einer Electrisirmaschine und auch einer sehr starken galvanischen Batterie durch Eis und starre Salze hindurchgeht. Faraday zeigte ferner, dass sehr stark erhitztes Glas die Electricität leitet und dass es dabei zersetzt wird, nachdem Cavendish schon im Jahre 1774, und später noch sehr viele andere Forscher, electrische Leitfähigkeit von Glas nachgewiesen hatten. Eingehender wurde Glas von Beetz in seinen Arbeiten „Ueber die Leitungsfähigkeit für Electricität, welche Isolatoren durch Temperaturerhöhung annehmen“[2]) und „Ueber die Leitungsfähigkeit des Glases für Electricität und Wärme“[3]) untersucht; in ersterer insbesondere die Polarisation in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Stromstärke. Beetz fand Leitfähigkeit und Polarisation je nach der Zusammensetzung des Glases zwischen 200° und 220°. In der letztgenannten Arbeit wies er unter anderem nach, dass von verschiedenen Glassorten nicht

1) M. Faraday, Exp. Res. in Electr. London 1839. Pogg. Ann. Bd. 25—100. Deutsche Uebersetzung von Kalischer. Bd. I. 1889. Bd. II. 1890.

2) W. Beetz, Pogg. Ann. 92. p. 452. 1854.

3) W. Beetz, Pogg. Ann. Jubelband p. 23. 1874.

das leichtschmelzbarste bei der niedrigsten Temperatur zum Leiter wird und schliesst hieraus, dass die Leitfähigkeit von Glas ausser von der Schmelztemperatur auch noch von dem Grade seiner Zersetzbarkeit abhängt. In der erst citirten Arbeit zeigte Beetz, dass erwärmtes, aber noch nicht flüssiges Quecksilberjodid jedesmal bei ungefähr 110° zu leiten anfing, und dass der Beginn der Leitfähigkeit gerade mit dem Eintritt der gelben Farbe zusammenfällt. Ungefähr gleichzeitig mit Beetz hatten Becquerel[1]), Buff[2]) und später noch verschiedene andere Physiker Untersuchungen des Glases auf seine electrische Leitfähigkeit vorgenommen, welche alle von einer bestimmten Temperatur ab sehr rasche Zunahme der Leitfähigkeit constatirten. E. Wiedemann[3]) untersuchte bei verschiedenen Temperaturen die Leitfähigkeit von erstarrtem Chlorblei mit eingeschmolzenen Platinelectroden, sowie von Chlor-, Brom- und Jodbleipulver, welche in Reagirgläsern zusammengepresst wurden, nachdem in dieselben zwei sich nicht berührende Platinelectroden eingesenkt waren. Wenn auch, wie E. Wiedemann erwähnt, durch die Erwärmung der Contact der einzelnen Pulverkörner unter einander ein innigerer wird, so scheint doch aus der Versuchsreihe hervorzugehen, dass die Zunahme bei höheren Temperaturen für gleiche Temperaturintervalle weit grösser ist, als bei niedrigen. Aus der Polarisation, die gleichfalls gemessen wird, ergibt sich, dass die Leitung eine electrolytische ist. Th. Gross[4]) untersuchte feste Electrolyte, wie Kupfervitriol, Kalialaun, gefrorene Salzlösungen u. s. w., bei constanter Temperatur und constatirte bei den meisten Leitung. S. P. Thompson[5]) fand bei Quecksilber-Kupferjodid zwischen 82° und 92° beinahe eine Verdoppelung der Leitfähigkeit. Die Aenderung ist zwischen 87,5 und 88,5° am grössten; hierbei ändert sich auch die Farbe von roth zu schwarz (und damit die Modification) am meisten. Dieses Verhalten entspricht dem von der electromagnetischen Lichttheorie geforderten, indem dieser Körper in dünnen Schichten

1) Becquerel, C. R. **38.** p. 905. 1853.
2) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. **90.** p. 257. 1854.
3) E. Wiedemann, Pogg. Ann. **154.** p. 318. 1875.
4) Th. Gross, Berl. Monatsber. 1877. p. 500.
5) S. P. Thompson, Nature **24.** p. 469. 1881.

bei gewöhnlicher Temperatur das Licht durchlässt, während er beim Erwärmen undurchsichtig wird. Auf die mittelst statischer Electricität ausgeführten Messungen soll hier nicht eingegangen werden.

Während die bisher angeführten Arbeiten die Polarisation des Electrolyten bei der Messung der Leitfähigkeit nicht berücksichtigten, thut dies W. Kohlrausch[1]) durch Anwendung von Wechselströmen bei Silbersalzen mit Silberelectroden. Bei Chlor- und Bromsilber findet W. Kohlrausch beim Erstarren eine bedeutende Widerstandsänderung, bei Jodsilber dagegen nicht beim Erstarren, sondern bei einer viel tieferen Temperatur (145°), bei welcher nach Rodwell das Jodsilber aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht. Warburg[2]) bestimmte die beim Durchgang eines Stromes durch festes Glas von der Anode (Natriumamalgam) zur Kathode (Quecksilber) gewanderte Natriummenge und findet sie äquivalent der Silbermenge eines in den Stromkreis eingeschalteten Silbervoltameters. L. Grätz[3]) stellte Versuche an „Ueber die Electricitätsleitung von festen Salzen unter hohem Druck". Die durch letzteren bedeutend verbesserte Leitfähigkeit kann nach Grätz herrühren von einer Verbesserung des Contactes oder von einer Vermehrung der Stosszahl der Molecüle, wenn man die kinetische Gastheorie auch auf feste Körper ausdehnt.

Feste Krystalle, insbesondere Bergkrystall, wurden in Bezug auf ihre Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen untersucht von Warburg und Tegetmeier.[4]) Bei Bergkrystall wurde electrolytische Leitung in Richtung seiner Hauptaxe gefunden; senkrecht dazu jedoch nicht. Von Arrhenius[5]), v. Tietzen-Hennig[6]) und Ch. Lüdeking[7]) wurden sogen. scheinbar feste Electrolyte untersucht, das sind Gemenge aus gelösten oder flüssigen Electrolyten und festen Nichtleitern. Diese Versuche zeigen unter anderem, dass

---

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17.** p. 632. 1882.
2) E. Warburg, Wied. Ann. **21.** p. 622. 1884.
3) L. Grätz, Wied. Ann. **29.** p. 314. 1886.
4) E. Warburg u. Tegetmeier **32.** p. 447. 1887 u. **35.** p. 455. 1888.
5) S. Arrhenius, Öfvers. af kgl. Vetensk. Akad. Forh. 1885. p. 121.
6) B. v. Tietzen-Hennig, Wied. Ann. **35.** p. 467. 1888.
7) Ch. Lüdeking, Wied. Ann. **37.** p. 172. 1889.

eine sprungweise Aenderung der Leitfähigkeit an der Stelle, wo die Nichtleiter von dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, nicht eintritt.

Auf Veranlassung von Herrn Professor E. Wiedemann unternahm ich im Januar 1890 eine eingehendere Untersuchung fester Electrolyte. Während ich noch mit Vorversuchen beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Grätz[1]) „Ueber Electricitätsleitung fester und geschmolzener Electrolyte". In derselben kommt Grätz zu dem Resultat, dass bei den meisten der von ihm untersuchten Körper der Schmelzpunkt in Bezug auf Leitfähigkeit kein ausgezeichneter Punkt ist. [Wie ich nachgewiesen habe, s. p. 13, ist Chlorblei vor seinem Schmelzpunkt äusserst plastisch, woraus sich dieses Verhalten wenigstens bei Chlorblei erklären dürfte.] Bei einigen Körpern findet Grätz eine wesentliche Aenderung in der Grösse der Leitfähigkeit am Schmelzpunkt, bei anderen weit unterhalb desselben.

Bei den angeführten Versuchen wurde der Contact grösstentheils dadurch hergestellt, dass man den Electrolyten schmolz, in ihn Metallplatten oder -drähte eintauchte und ihn hierauf erstarren liess. Der so erhaltene Contact ist im allgemeinen kein sicherer, worauf auch schon Gross in der angeführten Arbeit aufmerksam machte, und gestattet auch nur solche feste Verbindungen zu untersuchen, welche sich schmelzen lassen und auch diese nur in der Modification, welche sie beim Erstarren annehmen. Ich habe denselben deshalb nicht angewandt; auch der mittelst Quecksilber oder Rose'schem Metall hergestellte Contact ergibt, wie später (s. p. 20) nachgewiesen wird, unrichtige Werthe der Leitfähigkeit.

Ich habe mich auf verschiedene Weise bemüht, wirklich gute Contacte herzustellen. Im Folgenden werde ich zunächst diejenigen Versuche kurz besprechen, welche nicht den gewünschten Erfolg hatten, einerseits weil bei denselben eine Reihe von anderweit bemerkenswerthen Resultaten erhalten wurde, andererseits die Mittheilung der Versuche vielleicht anderen Forschern Mühe ersparen kann.

Bei allen von mir angestellten Versuchen benützte ich zur Bestimmung der Leitfähigkeit die Wheatstone'sche Brücke

1) L. Grätz, Wied. Ann. **40.** p. 18. 1890.

in der von F. Kohlrausch[1]) angegebenen Form mit Inductorium und Telephon. Der Erhitzungsapparat war je nach der Art des Contactes verschieden. Zur Temperaturmessung wurde, da sich im Verlaufe der Untersuchungen zeigte, dass eine genauere Temperaturmessung der übrigen Fehlerquellen wegen zwecklos wäre, ein Quecksilberthermometer (bis 360°) benützt. Als Vergleichswiderstand wandte ich ausser den an dem Kohlrausch'schen Apparat angebrachten Widerständen von 1, 10, 100 und 1000 Ohm einen Widerstandskasten mit genau bifilar gewickelten Drähten bis zu 2000 Ohm und zwei selbstgefertigte Graphitwiderstände an. Den einen der letzteren stellte ich dadurch her, dass ich auf eine matte Glasplatte einen starken Bleistiftstrich zog, dessen beide Enden ich mit echtem Blattgold vergoldete. Auf diese Enden wurden gleichfalls vergoldete Stanniolstreifen aufgepresst. Dazu legte ich auf letztere je ein kleines Korkstück, auf diese wieder eine Glasplatte und presste die beiden Glasplatten durch eine Holzschraube stark zusammen. Den anderen Graphitwiderstand stellte ich her, indem ich in eine Hartgummiplatte mittelst eines Stichels eine Rinne einritzte und an deren Enden zwei nicht ganz durchgehende Löcher bohrte. Sowohl die Rinne als auch die Löcher wurden graphitirt und in letztere Quecksilber eingegossen, in das Leitungsdrähte tauchten. Diese Widerstände wurden mittelst der Kohlrausch'schen Brückenwalze gemessen und während der Versuche häufig controlirt.

Vorversuche.

Meine ersten Versuche stellte ich mit Chlorblei an. Dasselbe wurde in einem Reagirglase geschmolzen und ergab beim Erkalten eine von ausserordentlich vielen Rissen durchsetzte Masse. Um diese Risse zu vermeiden, liess ich das geschmolzene Chlorblei unter verschiedenen Verhältnissen erkalten. Sehr langsam abgekühltes zeigte viele Risse; dagegen erhielt ich durch Ausgiessen auf eine Eisenplatte ziemlich homogene Stücke, die aber sehr brüchig waren. Eine ähnliche Herstellungsweise hat Gross für seine Versuche benützt. Dann wurde geschmolzenes Chlorblei in ein ca. 8 mm weites und

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **11.** p. 653. 1880.

1 mm starkes Kupferröhrchen, das unten mit einem Kork verschlossen war, gegossen. Der so erhaltene Cylinder zeigte drei durch seine Axe gehende Spaltungsflächen, nach welchen derselbe im allgemeinen nicht schwer zu zerbrechen war. Aus solchen Cylindern gelang es mir, einige 5—10 mm hohe Stücke herauszuschneiden, welche sich nicht leicht spalten liessen. Diese wurden oben und unten auf einer Feile oder auf Schmirgelpapier abgerieben und hierauf die entstehenden ebenen Flächen mit einem gewöhnlichen weichen Bleistift graphitirt. Der am Chlorblei haftende Graphitüberzug wurde mit echtem Blattgold vergoldet und die so hergestellten Stücke in einem Luftbad verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Das Luftbad bestand aus einem offenen horizontalen Eisenblechcylinder von 11 cm Durchmesser und 21 cm Länge, auf welchen zwei mit kreisförmigen Ausschnitten versehene Deckel passten, und der, mit einer Zwischenlage von Asbestpappe, von einem zweiten ebensolchen Cylinder umgeben war. Unter diesem standen Bunsenbrenner. Zum Schutze gegen Ausstrahlung wurde über das Ganze ein Blechmantel und über diesen endlich ein Mantel aus Asbestpappe gesetzt. Alle Theile des Luftbades hatten oben zwei correspondirende Löcher; durch das eine wurde ein Thermometer und durch das andere ein Reichert'scher Thermoregulator in das Innere des Luftbades gesteckt. Das Thermometer befand sich in nächster Nähe des Versuchsstückes. In den inneren Cylinder wurde durch die Ausschnitte der Deckel eine ca. 28 mm weite Glasröhre geschoben, welche mit durchbohrten Stöpseln aus Kork oder Asbestpappe verschlossen wurde. Durch die Durchbohrungen gingen Glasröhren, in die selbst wieder dicke Kupferdrähte gesteckt wurden, an deren Enden schwach convexe vergoldete Kupferplatten angeschweisst waren. Zwischen diese wurden die zu untersuchenden Stücke gebracht. Zwei kleine Spiralfedern, die sich gegen die kleinen Glasröhren anstemmten, dienten dazu, das Versuchsstück in der richtigen Lage in den Apparat einzuführen. Um den guten Contact zwischen der Platte und der Vergoldung des Versuchsstückes herzustellen, diente eine andere starke Feder, die ausserhalb des Luftbades angebracht wurde, da sie in demselben ihre Federkraft bei den hohen Temperaturen verloren haben würde. Dazu wurden über die äusseren Enden der Kupferdrähte

kleine Glasröhrchen gesteckt, welche dieselben überragten und sich gegen die an den Drähten befestigten Klemmschrauben anstemmten. In die Glasröhrchen griff die angeführte ⊂⎯⊃ gebogene Feder aus dickem Stahldraht ein, welche ausserhalb des Luftbades liegend die beiden Platten stark an das Versuchsstück andrückte. Bei dieser Anordnung liegt das zu untersuchende Stück vollständig frei und der Querschnitt, sowie die Länge des vom Strom durchflossenen Leiters kann sehr genau bestimmt werden.

Nachdem ich mit dieser Anordnung einige Versuche angestellt hatte, zeigte sich beim Herausnehmen des Versuchsstückes, dass sich das Gold an manchen Stellen vom Graphit losgelöst hatte. Ich versuchte daher die Blattvergoldung durch galvanischen Ueberzug der Graphitschicht mit Kupfer, das dann vergoldet wurde, zu ersetzen; doch lösten sich diese Niederschläge schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht ab.

Da Graphit sehr gut an Chlorblei haftet und auch Graphit mit Graphit durch Druck leicht verbunden werden kann, so versuchte ich, dickere Graphitschichten auf das Chlorblei aufzupressen. Ich stellte mir dazu die Chlorbleistücke durch Pressen mit einer Handpresse in einem Stahlcylinder her, ähnlich wie dies Grätz[1]) schon gethan hat, aber mit dem Unterschiede, dass ich nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern auch bei Temperaturen bis zu ca. 360° presste. In den Stahlcylinder von einer lichten Weite von ca. 12 mm waren ein langer (48 mm) und ein kurzer (7 mm) Stempel eingepasst, zwischen welchen das Pulver gepresst wurde. Durch ersteren wurde das gepresste Stück herausgedrückt, wobei es indess nicht selten zerbrach. Bei den späteren Versuchen wurde zwischen Cylinder und Stempel ein Glimmerblatt gebracht, was das Herauspressen erleichterte. Bei der Herstellung warm gepresster Versuchsstücke wurde gewöhnlich das Pulver erst kalt gepresst und hierauf im Presscylinder mit den beiden Stempeln in ein Luftbad gesetzt und lange Zeit auf einer constanten Temperatur erhalten, dann herausgenommen und rasch unter die Presse gebracht. Hierbei war auf den eisernen Presstisch Asbestpappe und auf diese eine

1) Grätz, Wied. Ann. 29. p. 318. 1886.

Eisenplatte gelegt worden, welche beide mit einem Bunsenbrenner stark vorgewärmt worden waren. Dadurch wurde ungleichmässige Abkühlung des Stückes vermieden, das sich an dem Ende des Cylinders, welcher auf den Presstisch aufgesetzt wurde, befand. In der Regel wurde sofort nach dem Pressen das Stück im noch warmen Zustande herausgedrückt; es erkaltete dann langsam, unten von der vorgewärmten Eisenplatte, oben von dem warmen Presscylinder und an den Seiten von einem gleichfalls vorgewärmten eisernen Hohlcylinder, auf welchen zum Zweck des Herauspressens der Presscylinder aufgesetzt wurde, umgeben.

Je nach der Temperatur und dem Druck erhielt ich verschiedenartige Stücke. Kalt gepresstes Chlorblei sah weiss aus, war aber ziemlich hart; bei ungefähr demselben Drucke indess bei einer Temperatur von 300—350° erhielt ich bräunliche und bei stärkerem Drucke ganz dunkle, äusserst massive, hornartige Stücke von grossem Lichtreflexionsvermögen. Da Cylinder und Stempel unter dem grossen Drucke bei höheren Temperaturen stark Schaden litten, indem sich dieser stauchte und in jenem festgeklemmt wurde, so presste ich gewöhnlich nicht so stark.

Um an ihren Stirnflächen mit Graphitplatten versehene Stücke zu erhalten, wurden nach dem Pressen des Chlorbleipulvers die beiden Stempel aus dem Cylinder herausgenommen, nachdem Graphitpulver auf das Stück gebracht worden war, wieder eingebracht, noch einmal gepresst und dann herausgedrückt. So konnte ich kalt gepresste Chlorbleistücke mit Graphitplatten herstellen; warm gepresste dagegen nicht, da sich hierbei die Graphitplatten immer ablösten. Ich versuchte daher den Graphit durch fein vertheiltes Silber zu ersetzen. Dazu fällte ich aus einer Lösung von Silbernitrat mittelst Kochsalzlösung Chlorsilber. In letzteres steckte ich einige Zeit Zinkstreifen und trocknete das dadurch erhaltene pulverförmige Silber, nachdem es ausgewaschen worden war, entweder im Exsiccator oder unter ganz schwacher Erwärmung im Luftbad. Hiermit konnte ich auch erwärmte Chlorbleistücke mit Silberplatten erhalten, insbesondere dadurch, dass ich anfangs das Chlorblei nicht zu einem festen Stück presste, sondern nur die beiden Stempel mit der Hand so stark zusammen-

drückte, dass das Chlorblei ebene Oberflächen hatte, auf welche das Silberpulver geschüttet wurde. Bei dem Pressen bleibt diese ebene Silberschicht nicht erhalten, sondern sie fällt auf der einen Seite etwas concav, auf der anderen convex aus. Bei den Versuchen mit solchen warm gepressten Stücken, welche zwischen die beiden Platten des schon beschriebenen Apparates gebracht wurden, erhielt ich durchaus unbefriedigende Resultate, was, wie sich beim Herausnehmen des Versuchsstückes zeigte, zunächst in Deformation desselben seinen Grund hatte. Das Chlorblei war nämlich, nachdem ich ziemlich stark erhitzt hatte, zwischen den Silberplatten wie Wachs nach allen Richtungen herausgedrückt worden. Hierdurch ist bewiesen, dass das Chlorblei schon weit vor seinem Schmelzpunkt höchst plastisch ist.

Um die Chlorbleistücke ohne Druck untersuchen zu können, versah ich sie mit sehr dicken Silberplatten, in die, nachdem Gewinde eingeschnitten worden waren, die Kupferdrähte eingeschraubt wurden. Bei den nun angestellten Versuchen nahm die Leitfähigkeit bei constanter Temperatur mit der Zeit bedeutend ab. Beim Auseinandernehmen zeigte sich, dass die Silberplatten, die vor dem Versuch so fest am Chlorblei hafteten, dass sie mechanisch nicht abzusprengen waren, ohne das Stück zu zerbrechen, sich mit Leichtigkeit ablösen liessen. Hierdurch ist die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit sehr leicht erklärlich. Dieses Loslösen der Silberplatten von dem Chlorblei rührt von der Verschiedenheit der Ausdehnungscoëfficienten von Metall und Chlorblei her.

Aus den letzten Versuchen dürfte klar hervorgehen, dass die Untersuchung fester Electrolyte bei verschiedenen Temperaturen mit Anwendung starrer Electroden nicht zu richtigen Resultaten führen kann, da infolge der verschiedenen Ausdehnungscoëfficienten immer eine Aenderung in der Güte des Contactes eintreten muss.

Ich wandte mich daher jetzt dem Contact mittelst Flüssigkeiten zu. Ein directer Contact mit Quecksilber oder (von ca. 100° an) mit Rose'schem Metall erschien mir ungenügend, wie auch spätere Versuche (s. p. 20) bestätigten. Da Quecksilber schon weit unter seinem Siedepunkt langsam verdampft, ist dieses nicht verwendbar.

Definitive Versuche.

In die gepressten oder geschmolzenen Stücke (Cylinder von 12 mm Durchmesser und 4—10 mm Höhe) wurden parallel der Cylinderaxe zwei, je nach dem Versuchsstück verschieden weit von einander entfernte nicht ganz durchgehende Löcher gebohrt, deren Begrenzungsflächen mit einem Bleistift graphitirt wurden. Diese Stücke wurden in ein 11 cm hohes, 9 cm breites und ebenso langes, mit einer Thüre versehenes Luftbad gebracht. Durch den Asbestpappestöpsel eines Tubus im Luftbade wurden das Thermometer, der Thermoregulator und die Zuleitungsdrähte eingeführt. Letztere, dünne Platindrähte, befanden sich in Glasröhren und waren ausserhalb des Luftbades mit langen, zu der Kohlrausch'schen Brückenwalze führenden Kupferdrähten verbunden. Auf dem mit Asbestpappe belegten Boden des Luftbades stand ein kleines Gestell aus Eisendraht, auf dem ein Stückchen Asbestpappe lag. Auf dieser befand sich ein dünnes Glimmerplättchen und auf diesem endlich das Versuchsstück. In die graphitirten Bohrungen des letzteren wurde etwas Rose'sches Metall gebracht und nun das Luftbad bei geöffneter Thüre mit kleiner Flamme angeheizt. Nachdem das Rose'sche Metall geschmolzen war und etwa an den Wandungen hängende Luftblasen durch einen vorgewärmten dünnen Draht entfernt worden waren, wurden die Zuleitungsdrähte in dasselbe eingetaucht.

Mit dieser Anordnung konnte ich den Gang der Leitfähigkeit mit der Temperatur ganz gut untersuchen. Der Uebergangswiderstand vom Rose'schen Metall zum Graphit kommt wohl im Vergleich zu den übrigen Widerständen nicht in Betracht. Würde auch das erstere nicht überall gleichmässig an dem Graphit anliegen, so würde letzterer doch die Electricität an alle Stellen der in Betracht gezogenen Contactflächen leiten. Ausserdem schützt die Graphitschicht den Electrolyten vor der Entstehung einer möglicher Weise schlecht leitenden chemischen Verbindung mit Bestandtheilen des Rose'schen Metalles, die bei höheren Temperaturen vielleicht eintreten könnte. Der von mir benutzte Contact dürfte von den bis jetzt erreichten der beste sein.

Da sich im Laufe eines Tages der Gasdruck einige Male bedeutend änderte, schaltete ich bei einem Theile der Versuche zur Messung desselben (zum Zwecke der Regulirung) ein Differentialmanometer in die Gasleitung ein.

Ich untersuchte fast durchwegs solche Körper, welche äusserst wenig hygroskopisch sind und kein Krystallwasser enthalten. Im Folgenden theile ich nur einen Theil der zahlreichen Versuchsreihen mit, nämlich diejenigen, bei welchen die wesentlichen Verhältnisse am deutlichsten hervortreten.

Die erste Columne gibt die Zeit „z“, zu welcher die Ablesungen gemacht wurden, die zweite die Temperatur „t“, die dritte den Werth der Leitfähigkeit „L“. Die Einheit des letzteren ändert sich von Tabelle zu Tabelle. Da es sich bei meinen Untersuchungen nur um relative Werthe handelt, so genügt dies.

Da in den folgenden Versuchsreihen der Gang der Leitfähigkeit sowohl mit der Temperatur, als auch mit der Zeit beobachtet wurde, so mussten häufig Ablesungen gemacht werden, ehe das Luftbad und damit das Versuchsstück vollkommen constante Temperatur angenommen hatten. * neben der Zahl für „t“ bedeutet, dass die Temperatur des Versuchsstückes wohl etwas (doch nicht viel) kleiner gewesen ist als das Thermometer anzeigte, ** das entgegengesetzte.

Chromsaures Blei

$PbCrO_4$, als chemisch rein in geschmolzenen Stücken bezogen, wurde fein gepulvert und im kalten Zustande gepresst. Man erhielt sehr feste Stücke, die sich, nachdem sie gebohrt worden waren, sehr gut graphitiren liessen.

z	t	L	z	t	L
$12^h\ 7'$	208^0	0,110	$3^h\ 6'$	339^0	0,379
— 19	215	0,101	— 30	331	0,266
1 13	223,5	0,054	— 49	266	0,042
— 49	225,5	0,043	4 8	268	0,036
2 33	249,5	0,058	— 12	267	0,034
— 52	331	0,385	— 54	188	0,003

Die Zahlen zeigen, dass die Leitfähigkeit wie bei allen Electrolyten mit der Temperatur zunimmt. Ferner bemerkt man noch eine starke Abnahme mit der Zeit, welche von verschiedenen Ursachen herrühren kann:

1) Von einer Verschlechterung des Contactes.

2) Von Körpern, welche dem festen Electrolyten beigemengt sind und die beim Erhitzen allmählich entweichen oder sich verändern, z. B. an der Luft aufgenommenes Wasser, oder beim Schmelzen des $PbCrO_4$ abgegebene Körper.

3) Von Veränderungen des Electrolyten selbst, von molecularen Umlagerungen oder anderen Umsetzungen.

Um zu erkennen, in welchem Maasse die erste Ursache eine Rolle spielt, untersuchte ich zwei gleiche Stücke $PbCrO_4$, welche ich durch Auseinandersägen eines längeren kalt gepressten Cylinders erhielt, derart, dass ich zuerst mit dem einen der beiden Stücke einen Versuch anstellte, denselben mit frischem Rose'schen Metall wiederholte, hierbei gleichzeitig das zweite Stück ohne Rose'sches Metall im Luftbad miterwärmte und endlich dieses zweite Stück untersuchte.

Die Entfernung der beiden Löcher war bei beiden Stücken nahezu gleich gemacht, ebenso wie die Tiefe derselben und die Dicke der Stücke selbst. Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, wurden die Contactflächen nicht graphitirt. Die so erhaltenen Werthe genügen, um entscheiden zu können, ob das zweite Stück nach dem Erwärmen so leitet, wie das erste vor dem Erwärmen oder so, wie nach demselben, ob also Contactänderungen oder Veränderungen des $PbCrO_4$ durch Erwärmung die Abnahme der Leitfähigkeit verursachten.

A. Stück I

z	t	L
9h 50′	152° (*)	0,149
— 55	162 (*)	0,235
10 4	218 (*)	0,852
— 9	223 (*)	0,786
— 26	258 (*)	0,923
— 32	298 (*)	1,632
— 35	303 (*)	1,667
— 40	304	1,326
— 53	234 (**)	0,235
11 —	196 (**)	0,087

B. Stück I (wiederholte Untersuch.)

z	t	L
11h 10′	155° (*)	0,010
— 21	234	0,493
— 37	310	2,077
12 —	239	0,235
— 5	200 (**)	0,099
— 31	240 (**)	0,266
1 34	317	1,326
— 50	238	0,177
— 57	194 (**)	0,053

C. Stück II

z	t	L
2h 10′	160° (*)	unmessb. klein
— 19	200 (*)	0,053
— 53	234 (*)	0,130
— 58	237	0,136
3 11	313	0,724
— 27	238 (**)	0,111
— 39	180 (**)	0,010

Vergleicht man die Werthe des Versuches C mit denen von A, so erkennt man, dass durch die dem Versuch C vorausgegangene Erwärmung das Stück II ganz bedeutend an Leitfähigkeit verlor, so viel, dass die Differenz nicht durch verschiedene Dimensionen der beiden Stücke I und II erklärt werden könnte. Damit ist zunächst nachgewiesen, dass nicht die Verschlechterung des Contactes die Ursache der Leitfähigkeitsabnahme ist, sondern dass diese in der Erwärmung des Electrolyten liegt. Die Versuchsreihe B zeigt, dass nach dem Erkalten die ursprüngliche Leitfähigkeit auch bei gleich gutem Contact sich nicht wieder herstellt.

Um die zweite mögliche Ursache zu prüfen, untersuchte ich gefälltes $PbCrO_4$ als schön gelbes Pulver und gleichzeitig geschmolzenes, bräunlichgelb aussehendes $PbCrO_4$ und zwar direkt vor dem Versuch geschmolzenes, das nach dem Erkalten sofort gepulvert, gepresst, gebohrt und graphitirt wurde.

Damit ich diese beiden Stücke gleichzeitig untersuchen konnte, musste ich an der Versuchsanordnung eine kleine Aenderung vornehmen. Zunächst wurde durch den Tubus des Luftbades noch ein dritter Platindraht, ebenso wie die beiden anderen in dasselbe eingeführt; dieser wurde unten so gebogen (⊔), dass er gleichzeitig in je ein Loch der beiden Versuchsstücke eintauchte, während die beiden anderen Drähte in die zwei übrigen Bohrungen eingeführt wurden. Die drei langen Kupferdrähte, welche mit den Platindrähten verbunden waren, führten zu einer in nächster Nähe der Brückenwalze stehenden Wippe, welche so an die Brückenwalze angelegt war, dass letztere bei der einen Lage mit dem einen, bei der zweiten mit dem anderen Stück verbunden war. Die Messungen wurden so vorgenommen, dass vor und nach den Ablesungen an der Brückenwalze solche am Thermometer gemacht wurden und das Mittel aus diesen, sofern sie verschieden waren, notirt wurde. Zuerst wurde Stück I, dann II und hierauf wieder I gemessen und aus den beiden Ablesungen von I das Mittel genommen.

Stück I ist im kalten Zustande gepresst aus nicht geschmolzenem chromsauren Blei,

Stück II ist gleichfalls im kalten Zustande gepresst aus vorher geschmolzenem und gepulvertem $PbCrO_4$.

Die Contactflächen beider Stücke wurden graphitirt.

		I	II			I	II
z	*t*	*L*	*L*	*z*	*t*	*L*	*L*
2h 40′	184° (*)	0,724	0,087	3h 54′	269°	1,174	1,326
— 44	200 (*)	1,083	0,266	4 9	271	0,724	0,818
— 51	207	1,000	0,887	— 33	286	0,587	0,539
3 3	215	1,000	1,273	— 54	265 (*)	0,250	0,220
— 8	215	0,887	1,105	5 24	354	2,226	2,846
— 28	237	1,326	2,030	6 —	288	0,190	0,163
— 33	241	1,273	1,564	— 25	210	0,020	unmessbar klein
— 41	252	1,128	1,222	7 18	342	1,151	1,353
— 45	252	0,942	0,961	— 30	220 (**)	0,026	unmessbar klein

Aus dieser Versuchsreihe ist zu erkennen:

1) Sowohl das gefällte wie das direct vor dem Versuch geschmolzene $PbCrO_4$ zeigen die Abnahme der Leitfähigkeit bei constanter höherer Temperatur mit der Zeit.

2) I leitet anfangs viel besser als II, verliert jedoch rascher an Leitfähigkeit als II und wird schlechter leitend als dieses; nachdem beide Stücke höheren Temperaturen ausgesetzt worden waren, leiten sie ungefähr gleich gut.

Durch diesen Versuch ist die Ursache 2) zum mindesten sehr unwahrscheinlich gemacht.

Um Näheres über die dritte Ursache zu erfahren, wurden noch eine Anzahl von Versuchen mit vorher geschmolzenem $PbCrO_4$ gemacht, von welchen ich im Folgenden nur einen Theil angeben werde.

Um zunächst den Einfluss der Temperatur, bei der das Pressen stattfindet, zu erkennen, untersuchte ich $PbCrO_4$, das bei 305° gepresst worden war. Die Contactflächen wurden graphitirt.

z	*t*	*L*
1h 56′	146°	0,010
2 16	192 (*)	0,066
— 42	250 (*)	0,277
— 57	252	0,217
3 10	332	1,45
— 52	331	0,77
4 10	254 (**)	0,09

Das Warmpressen verhindert also hiernach die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit nicht.

Die folgenden Versuchsreihen sollen zeigen, wie sich ein hoch erhitztes Stück verhält, wie frisches Graphitiren auf die Leitfähigkeit einwirkt, ob bei wiederholtem Versuch die Leit-

fähigkeit mit der Zeit noch weiter sinkt und endlich, ob die Leitfähigkeit eine bessere ist, wenn das Versuchsstück nach mehreren Tagen wieder untersucht wird, ob also eine theilweise Rückbildung des ursprünglichen Zustandes stattfindet. Zu diesem Zwecke wurde bei 345° gepresstes $PbCrO_4$ nach dem Bohren in einem Schmelztiegel mittelst einer Gebläseflamme einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher es gerade zu schmelzen anfing. Nach dem Erkalten wurden die Contactflächen graphitirt und hierauf Versuch A angestellt. Nun wurde das Versuchsstück aus dem Luftbad genommen und nachdem das Rose'sche Metall ausgeschüttet, frisch graphitirt. Nachdem die obere Fläche des Stückes abgeschmirgelt worden war, wurde frisches Rose'sches Metall eingebracht und der Versuch B angestellt. Nach acht Tagen wurde das Stück frisch graphitirt und mit Rose'schem Metall versehen wieder untersucht (C) und am folgenden Tage dies wiederholt (D).

Versuch A.

z	*t*	*L*
9h 46′	148°	0,195
10 14	147	0,144
— 41	222	0,704
— 49	250	1,028
11 5	257	0,866
— 11	317 (*)	1,941
— 40	333 (**)	1,584
12 3	332	1,427
— 32	335	1,342
1 20	335	1,273
— 46	245 (**)	0,235
2 14	194	0,070
— 28	248	0,232
— 42	242,5	0,203
3 6	333	1,049
— 56	252	0,229
4 15	197 (**)	0,064

Versuch B.

z	*t*	*L*
4h 38′	166° (*)	0,031
— 50	194	0,071
5 32	337	1,155

Versuch C.

3h 10′	207° (*)	0,2547
— 12	220 (*)	0,3298
— 15	226 (*)	0,3514
— 30	232	0,2887
— 53	337	1,451
4 19	221	0,1905

Versuch D.

9h 29′	232°	0,2346
10 32	225	0,1793
— 42	278	0,4286
1 7	271	0,2821
4 25	294	0,4286
— 58	258	0,1947
6 19	233	0,1148

Aus den Versuchen geht Folgendes hervor:

1) Auch bis zum Schmelzpunkt erhitztes $PbCrO_4$ zeigt bedeutende Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit.

2) Nachdem bei auf- und absteigender Temperatur eine Versuchsreihe ausgeführt worden, sinkt die Leitfähigkeit nicht mehr bedeutend, wenn gleich darnach ein weiterer Versuch angestellt wird.

3) Durch frisches Graphitiren ist eine bedeutende Besserung der einmal gesunkenen Leitfähigkeit nicht bemerkbar.

4) Nachdem das Versuchsstück acht Tage an der Luft gelegen hatte, zeigte es eine bedeutend höhere Leitfähigkeit, die nach 3) nicht vom besseren Contact herrühren kann. Dieselbe erreichte nicht den ursprünglichen Werth und nimmt wieder mit der Zeit ab. Es muss darnach, wenn die Leitfähigkeitsänderung des $PbCrO_4$, nachdem es höheren Temperaturen ausgesetzt gewesen, von molecularer Umlagerung herrührt, letztere sich mit der Zeit zurückbilden.

Noch einen Versuch mit $PbCrO_4$ will ich angeben, der den Einfluss des Graphitirens und gleichzeitig das Verhalten von geschmolzenen Stücken zeigen soll.

In ein im Porzellantiegel geschmolzenes und erstarrtes Stück wurden Löcher gebohrt, die zunächst nicht graphitirt wurden.

z	t	L
9h 53′	250°	0,255
10 10	251,5	0,232
— 25	316	0,689
11 39	250	0,151

Das Rose'sche Metall wurde herausgeschüttet und nach dem Erkalten wurden die Contactflächen graphitirt.

12h —′	200° (*)	0,220
— 14	245 (*)	0,522
— 32	319	1,688
1 50	244	0,383
2 14	318	1,469

Hieraus ist ersichtlich, dass auch das geschmolzene $PbCrO_4$ eine, wenn auch nicht so bedeutende Abnahme der Leitfähigkeit zeigt, wie das gepresste, und dass der Einfluss der Graphitschicht ein sehr bedeutender ist, z. B.

bei 250° ohne Graphitschicht Leitfähigkeit = 0,151

„ 245 (*) mit „ „ = 0,522

Trotz der zahlreichen Versuche, welche ich mit $PbCrO_4$ anstellte, möchte ich jetzt noch keinen Schluss auf die wahre Ursache der Leitfähigkeitsverminderung bei constanter höherer Temperatur ziehen. Soviel dürfte jedoch aus den Untersuchungen hervorgehen, dass sie sehr wahrscheinlich im Electrolyten selbst liegt, ob sie in molecularen Umlagerungen oder anderen Umsetzungen liegt, soll vorest noch unbeantwortet bleiben.

Chlorblei

wurde im krystallinischen und im amorphen Zustande untersucht.

Krystallinisches $PbCl_2$ wurde kalt gepresst, gebohrt und graphitirt.

z	t	L
10^h 35′	110°	0,042
11 10	261	0,263
— 57	261,5	0,263
12 45	318	1,525
2 50	313	1,273
3 45	262	0,471

Man erkennt hieraus, dass die Leitfähigkeit eines $PbCl_2$-Stückes bei einer bestimmten Temperatur nach vorausgegangenem stärkeren Erhitzen desselben bedeutend grösser ist als bei der gleichen Temperatur ohne vorausgegangenes stärkeres Erhitzen. Dieses Verhalten ist dem von $PbCrO_4$ gerade entgegengesetzt. Um es besser hervortreten zu lassen, wurde, nachdem das Rose'sche Metall ausgegossen war, das untersuchte Stück im Thermostat so stark erhitzt, dass es gerade weich wurde. Nach dem Erkalten wurde es frisch graphitirt und hierauf untersucht.

z	t	L
2^h 18′	196° (*)	0,429
3 34	256½	1,381
4 47	307	3,255
5 34	329	4,443
6 51	262½	1,564

Dasselbe Stück am nächsten Tage untersucht, ergab:

10^h 36′	255°	1,273
— 43	255	1,273
11 8	273	2,145
— 58	280	2,322
12 27	324	4,299
2 8	268 (**)	1,857
— 40	257½	1,309

Hieraus ergibt sich, dass durch das starke Erhitzen die Leitfähigkeit sich bedeutend vergrössert hat. Gleichzeitig bemerkt man, dass sich nach demselben diese nur noch äusserst wenig ändert.

Dass der grosse Unterschied der Leitfähigkeit des kalt gepressten und erhitzten Stückes von Volumänderungen allein herrührt, erscheint mir sehr unwahrscheinlich, ebenso, dass er

allein durch grössere Innigkeit des Contactes zwischen den einzelnen im kalten Zustande zusammengepressten Pulvertheilchen verursacht wird.

Die durch vorausgegangenes Erhitzen hervorgerufene Zunahme der Leitfähigkeit zeigt auch der folgende Versuch mit amorphem $PbCl_2$, das kalt gepresst, gebohrt und graphitirt wurde.

z	t	L
4^h 22′	276°	0,2658
— 42	324	0,9231
5 6	332	1,762
— 43	259 (*)	0,4085

Um zu sehen, ob der Gang der Leitfähigkeit mit der Temperatur für krystallinisches und amorphes $PbCl_2$ derselbe ist oder ob diese beiden Modificationen sich in Bezug auf electrische Leitfähigkeit verschieden verhalten, wurden aus amorphem und krystallinischem $PbCl_2$ (letzteres wurde vor dem Pressen fein gepulvert) zwei Stücke gepresst, die etwa gleich stark gemacht und mit gleichen ungefähr gleichweit auseinander gelegenen Bohrungen versehen wurden. Die Contactflächen wurden graphitirt.

I amorphes $PbCl_2$ kalt gepresst,
II krystallin. „ „ „

z	t	I L	II L	z	t	I L	II L
10^h 58′	112°	unmessb. klein	unmessb. klein	3^h 59′	350°	11,35	10,67
11 17	167	0,047	0,058	4 6	351	13,21	12,25
— 44	205	0,205	0,299	— 31	322	7,696	6,43
— 56	233	0,493	0,709	— 53	219 (**)	1,778	1,439
12 14	251	0,802	1,247	6 10	221	1,564	1,222
— 40	303	2,922	4,128	— 50	163	0,515	0,379
1 8	318	4,882	5,897	— 57	112 (**)	0,111	0,093
3 18	319	5,897	5,667	7 9	253 (*)	2,650	1,985
3 33	350 (*)	9,67	8,08				

Wie hieraus ersichtlich, leitet das aus krystallinischem $PbCl_2$ hergestellte Stück anfangs etwas besser als das aus amorphem $PbCl_2$, während nach stärkerem Erwärmen letzteres besser leitet als ersteres und diese bessere Leitfähigkeit auch beibehält. Eine Zunahme der Leitfähigkeit durch das Erwärmen ist sowohl bei dem amorphen wie bei dem krystallinischen $PbCl_2$ bemerkbar, bei ersterem stärker als bei letzterem.
Dass diese Zunahme der Leitfähigkeit eine bleibende ist, geht aus folgendem, vier Tage später angestellten Versuche hervor:

Die Löcher der beiden Stücke des letzten Versuches wurden frisch ausgebohrt und graphitirt; durch das Ausbohren wurden dieselben etwas, doch nicht viel, vergrössert und damit auch die electrische Leitfähigkeit; bei Stück I sprangen hierbei an der oberen Fläche, zwischen den beiden Löchern, kleine Stücke ab, wodurch bei diesem auch eine Querschnittsverminderung und damit Vergrösserung des Widerstandes eintreten musste. Die folgenden Zahlen zeigen dementsprechend auch, dass II gegen die letzterhaltenen Werthe etwas besser leitet, I nicht.

		I	II
z	t	L	L
9h 50′	130°	0,177	0,205
10 4	164	0,515	0,515
— 58	247	2,077	2,571
11 35	321	6,407	8,434
12 —	354	17,56	21,6
— 57	355	24,9	27,1
3 19	233	2,030	2,774
— 38	234	2,030	2,704
— 57	232	1,857	2,509

Man erkennt hieraus, dass die Zunahme der Leitfähigkeit eine bleibende ist und dass letztere durch weiteres Erwärmen immer noch zunimmt.

Dass die bleibende Zunahme der Leitfähigkeit beim Erhitzen nicht von Volumänderung oder vielleicht von der Einstellung leitender Theilchen in die Strombahn herrühre, zeigt folgender Versuch:

Zwei Stücke $PbCl_2$ wurden gleichzeitig untersucht: Das eine (I) wurde hergestellt aus einem Pulver, das durch Zerreiben von geschmolzenem amorphen $PbCl_2$ in einer Reibschale erhalten wurde, das andere (II) aus gewöhnlichem amorphen $PbCl_2$. Beide wurden kalt gepresst und hatten nahezu gleiche Dimensionen. Sowohl das Pulver als auch das gepresste Stück von I sahen etwas gelblicher aus als die von II. Die Contactflächen wurden graphitirt.

		I	II			I	II
z	t	L	L	z	t	L	L
12h 14′	145°	0,177	0,026	4h 20′	354° (**)	14,15	6,246
— 45	242	2,030	0,429	4 54	328	11,50	4,650
1 10	241	1,985	0,418	5 10	297 (**)	6,692	2,817
2 41	240½	1,817	0,418	— 29	238	2,636	1,105
3 11	242½	1,941	0,449	6 1	233	2,226	0,908
— 36	298	5,250	1,703	— 36	147	0,399	0,177
— 59	338	9,417	3,651	7 20	127	0,235	0,105

Sowohl I als II zeigen nach dem stärkeren Erhitzen grössere Leitfähigkeit als vorher. Von $12^h\ 45'$ bis $3^h\ 11'$, also ca. $2^1/_2$ Stunden, wurden die Versuchsstücke auf nahezu gleicher Temperatur erhalten; eine bedeutendere Zu- oder Abnahme der Leitfähigkeit hierdurch ist bei beiden Stücken nicht bemerkbar; II scheint etwas besser zu leiten als vorher, I nicht; dies kann auch durch Nebenumstände verursacht sein. Vergleicht man die Werthe von I und II miteinander, so bemerkt man, wie nach den vorausgehenden Versuchen zu erwarten war, dass das aus geschmolzenem $PbCl_2$ hergestellte Stück bedeutend besser leitet als das andere. Die Differenzen sind so bedeutend, dass sie nicht von den verschiedenen Dimensionen der beiden nahezu gleichgrossen Stücke kommen können. Ferner sieht man, wie gleichfalls zu erwarten war, dass die Zunahme der Leitfähigkeit bei II eine relativ viel grössere ist als die bei I.

Aus diesen Versuchen mit $PbCl_2$ dürfte hervorgehen, dass die Leitfähigkeit desselben auch von seiner Modification abhängt und dass sich diese Modification mit der Temperatur oder wenigstens innerhalb gewisser Temperaturen bleibend ändert.

Einen viel grösseren Unterschied der krystallinischen und amorphen Modification in der electrischen Leitfähigkeit als Chlorblei zeigt

Bromblei.

Ich untersuchte wie bei $PbCl_2$ gleichzeitig:

I krystallinisches $PbBr_2$, das erst gepulvert und dann gepresst wurde,

II amorphes gepresstes $PbBr_2$; beide mit graphitirten Contactflächen.

Das Aussehen der beiden Stücke war verschieden. Die krystallinischen Pulvertheilchen scheinen durch den Druck besser zusammengewachsen zu sein, als die amorphen. Wenn die beiden Stücke auch unter annähernd gleichem Druck gepresst worden waren, so kann die Lagerung der Molecüle in beiden Fällen doch eine verschiedene sein und es ist leicht möglich, dass diese auf die Leitfähigkeit einwirkt. Ueberhaupt scheint mir die Art des Pressens der Pulver auf die Leitfähigkeit von nicht unbedeutendem Einflusse zu sein, ganz abge-

sehen von der grösseren Zahl der leitenden Theilchen eines stärker gepressten Pulvers im gleichen Volumen.

		I	II
z	t	L	L
9h 33′	120 °	0,042	unmessb. klein
53	175	0,266	„
10 4	175	0,266	„
40	212	1,299	0,047
11 —	234	3,444	0,105
19	236	4,263	0,111
32	270 (*)	11,50	0,504
43	303 (*)	27,18	1,857
12 17	322	45,0	6,63
46	321	43,36	12,25
1 6	316	38,25	11,72
2 45	306	30,25	8,804
4 23	273	12,70	2,030
5 13	234	6,692	0,191
34	173	2,448	unmessb. klein
41	125	0,818	„
46	118	0,724	„
56	176	2,704	„

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass das aus krystallinischem $PbBr_2$ hergestellte Stück I bedeutend besser leitet als Stück II, ganz besonders bei weniger hohen Temperaturen. Nachdem beide Stücke höheren Temperaturen ausgesetzt waren, leiten beide besser, I besonders bei tieferen, II besonders bei höheren Temperaturen.

Jodblei.

Aehnlich wie mit $PbCl_2$ und $PbBr_2$ habe ich mit PbJ_2 eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, doch will ich dieselben hier nicht anführen, da sich PbJ_2 weniger gut graphitiren liess und sich auch in demselben das Rose'sche Metall an seiner Oberfläche stark veränderte. Ich will nur erwähnen, dass ich Leitfähigkeit erst von ca. 200° an constatiren konnte, während $PbCl_2$ und $PbBr_2$, obgleich deren Schmelzpunkt höher als der von PbJ_2 liegt, schon viel früher leiten. Einen sehr bedeutenden Unterschied der Leitfähigkeit der krystallinischen und amorphen Modification konnte ich nicht constatiren.

Bleioxyd.

Ich untersuchte gleichzeitig ein Stück, das bei ca. 360° (I) und eines, das kalt (II) gepresst worden war. Die Dimensionen der beiden Stücke wurden möglichst gleich gemacht.

		I	II
z	t	L	L
11h 20′	108°	0,031	unmessbar
— 40	210 (*)	0,136	0,042
12 31	228	0,250	0,070
2 20	222	0,227	0,053
— 49	264	0,724	0,227
— 58	271	0,818	0,299
3 45	331	5,02	2,030
4 11	357	9,31	5,536
— 38	331	5,90	3,202
5 43	272	1,50	0,724

Am nächsten Tage wurde mit demselben Stück noch eine Versuchsreihe angestellt:

2h 5′	284° (*)	1,817	0,961
3 21	287	1,924	1,041
4 48	325 (**)	4,882	2,571
5 25	273 (*)	1,381	0,695
6 16	268	1,128	0,600
— 44	315	3,405	2,058
7 25	225 (**)	0,342	0,149

Hieraus geht hervor, dass beide Stücke, nachdem sie stark erhitzt worden, besser leiten als vorher (ähnlich wie Chlorblei) und dass diese bessere Leitfähigkeit auch noch am nächsten Tage ungefähr in gleicher Grösse vorhanden war. Durch Vergleich der beiden Reihen I und II erkennt man, dass das warm gepresste Bleioxyd relativ nicht mehr so viel an Leitfähigkeit zunimmt, als das kalt gepresste, wie auch zu erwarten war.

Ausser den bis jetzt angeführten untersuchte ich noch eine Reihe anderer Körper, wenn auch nicht so ausführlich wie diese.

Leicht schmelzbares Glas (gewöhnliches Glasrohr) wurde, nachdem es in einer Reibschale gepulvert worden, im kalten Zustande gepresst. Das herausgedrückte Stück zerfiel zwischen den Fingern wieder zu Pulver; dagegen erhielt ich, als ich bei 330° presste, ein festes Stück, das ich bohren konnte und das ich, nachdem es graphitirt worden, untersuchte. Hierdurch ist nachgewiesen, dass das Glas bei 330° sehr viel plastischer ist als bei Zimmertemperatur. Bei 350° konnte ich noch keine Leitfähigkeit bei demselben messen, doch fand ich, nachdem ich das Thermometer aus dem Luftbad herausgenommen und letzteres stärker erhitzt hatte, eine relativ sehr grosse. Nach diesem Versuch brachte ich das gepresste Glaspulver in die Gebläseflamme und erhitzte es so lange, bis

es glasiges Aussehen hatte. Dabei nahm es ausserordentlich stark an Volumen ab. Als ich nun dieses Stück untersuchte, fand ich bei ca. 300° messbare Leitung, trotzdem die Contactflächen sehr klein und die Dicke des vom Strom durchflossenen Glases relativ gross waren.

Bleiborat leitet im festen Zustande bis ca. 340° fast gar nicht, dagegen ganz vorzüglich bei höheren Temperaturen, wenn es plastisch zu werden beginnt.

Ganz ähnlich verhält sich doppeltchromsaures Kalium, das bei ca. 310° anfängt merkbar zu leiten.

Chromsaures Kalium (gelbes) zeigt bei 350° noch keine Leitfähigkeit. Wird dasselbe jedoch sehr stark erhitzt, so ist ganz deutlich eine solche bemerkbar. Um mich zu überzeugen, ob nicht bei der hohen Temperatur durch irgend einen Nebenschluss die geringe Leitfähigkeit hervorgerufen wurde, brachte ich einen der dünnen Platindrähte ausser Contact mit dem Rose'schen Metall, wodurch der Widerstand sofort unmessbar gross wurde.

Ganz ähnliches Verhalten wie gelbes chromsaures Kalium zeigten:

Schwefelsaures Kalium, das bei 350° gepresst worden war. Bei sehr hohen Temperaturen leitet dasselbe besser als chromsaures Kalium.

Ultramarin. Dieses leitet innerhalb der angewandten Temperaturen etwas besser als chromsaures, aber schlechter als schwefelsaures Kalium.

Borsaures Kobalt, welches besser als Ultramarin, aber schlechter als schwefelsaures Kalium leitet, und endlich

Gemahlener Flussspath, der bei 350° gepresst wurde und dessen Leitfähigkeit ungefähr zwischen der des borsauren Kobalt und des schwefelsauren Kalium gefunden wurde.

Eisenoxyd (kalt gepresst) zeigt bei 300° deutlich Leitung, die langsam mit der Temperatur zunimmt. Bei starkem Erhitzen steigt die Leitfähigkeit ziemlich bedeutend.

Bei Wismuthoxyd konnte ungefähr von 310° an Leitung constatirt werden.

Chlornatrium lässt sich im kalt gepressten Zustand nicht gut graphitiren. Obgleich dasselbe vor dem Pressen aus-

geglüht worden, zeigt die Versuchsreihe anfangs eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit, die vielleicht dem allmählichen Verschwinden der durch wiederaufgenommenes Wasser hergestellten NaCl-Lösungen zuzuschreiben ist. Bei höheren Temperaturen leitet es relativ gut.

Eine Leitung von Kieselsäureanhydrid und Aluminiumoxyd (beide kalt gepresst) war bei den Temperaturen, welche bei meiner Versuchsanordnung erreicht werden konnten, nicht zu constatiren.

Aus den vorstehenden Versuchen geht zunächst hervor, dass die Bestimmung der Leitfähigkeit fester Electrolyte des unvollkommenen Contactes wegen eine sehr unsichere ist; ich habe aus diesem Grunde die ursprünglich gehegte Absicht, absolute Werthe der Leitfähigkeit zu bestimmen, um in Verbindung mit anderen physikalischen Eigenschaften dieser Körper Schlüsse auf die Theorie der Electrolyse zu ziehen, aufgegeben und mich darauf beschränkt, relative Werthe der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen und von verschiedenen Modificationen zu bestimmen.

Bei der Untersuchung festen chromsauren Bleis ergab sich eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit bei constanter höherer Temperatur, eine Abnahme, welche um so deutlicher auftritt, je höher das Versuchsstück erwärmt wird. Dieselbe rührt wahrscheinlich von molecularen Umlagerungen her, welche bei höheren Temperaturen in den festen Stücken auftreten.

Chlorblei, Bromblei, Bleioxyd leiten bei einer bestimmten Temperatur bedeutend besser, wenn sie vorher höheren Temperaturen ausgesetzt worden waren. Diese Zunahme dürfte gleichfalls auf moleculare Umlagerungen zurückzuführen sein.

Während aus den oben angeführten Versuchen von Beetz, S. P. Thompson und Kohlrausch folgt, dass sobald moleculare Umlagerungen in einer Verbindung auftreten, die Leitfähigkeit sich ändert, so habe ich bei chromsaurem Blei, Chlorblei, Bromblei und Bleioxyd umgekehrt aus Aenderungen in der Leitfähigkeit auf moleculare Umlagerungen zu schliessen gesucht.

Chlorblei ist unterhalb seines Schmelzpunktes höchst plastisch; desgleichen Brom- und Jodblei. Bei den beiden letzteren kann man die Plasticität schon weit vor ihrem Schmelzpunkt leicht bemerken, wenn man einen Stichel in die im Luftbad erhitzten Stücke eindrückt. Das von Grätz[1]) bei einem Theil der von ihm untersuchten Electrolyte gefundene Resultat, dass der Schmelzpunkt in Bezug auf Leitfähigkeit kein ausgezeichneter Punkt ist, dürfte durch dieses Verhalten, wenigstens für die oben angegebenen Körper, sich erklären.

Es ist einleuchtend, dass die Art des Pressens der Pulver, die Innigkeit des Aneinanderhaftens der einzelnen Pulvertheilchen von sehr grossem Einfluss auf die electrische Leitfähigkeit ist. Es wäre möglich, dass die bleibende Zunahme der Leitfähigkeit von festem Chlorblei etc. durch Erhitzen auf grössere Innigkeit der Berührung der einzelnen Theilchen zurückzuführen ist, sowie die Abnahme der Leitfähigkeit von $PbCrO_4$ bei höheren Temperaturen mit der Zeit auf Verringerung dieser Innigkeit. Diese Erklärungsweise würde allerdings voraussetzen, das sich geschmolzenes und hierauf gepulvertes Chlorblei bei ungefähr gleichem Druck viel inniger zu festen Stücken verbindet als gefälltes, da der Versuch mit geschmolzenem und gefälltem $PbCl_2$ eine viel grössere Leitfähigkeit des ersteren als des letzteren zeigte.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. E. Wiedemann für die gütige Unterstützung, welche er mir im Laufe dieser Arbeit hatte zu Theil werden lassen, den wärmsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Privatdocent Dr. Ebert bin ich zu vielem Dank verpflichtet.

Physik. Inst. der Univ. Erlangen im Januar 1891.

1) Grätz, Wied. Ann. **40.** p. 29. 1890.